



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C09D 143/04, B05D 7/26, C09D 151/08 //</b> <b>(C09D 143/04, 161:32)</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/26309</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 2000 (11.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07504 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1999 (06.10.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 50 254.0 31. Oktober 1998 (31.10.98) DE 198 57 465.7 12. Dezember 1998 (12.12.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44A, D-48163 Münster (DE). FARWICK, Thomas [DE/DE]; Sandbreide 9a, D-48727 Billerbeck (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Str. 97, D-48163 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE). ZUMBRINK, An- drea [DE/DE]; Antoniusstr. 17a, D-48734 Reken (DE).  (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: COATING AGENT WITH A MACROMER UNIT FOR THE PRODUCTION OF MULTI-LAYERED COATINGS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL MIT MACROMER-EINHEIT FÜR DIE HERSTELLUNG MEHRSCICHTIGER ÜBERZÜGE</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A coating agent comprising A) at least one polyacrylate containing hydroxyl groups and at least one polymerized polysiloxane macromonomer as a binding agent and B) at least one tris(alkoxycarbonylamino)triazine as a cross-linking agent. The invention also relates to a method for the production of multi-layered clear varnishes and multilayered covering varnishes.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Beschichtungsmittel, enthaltend A) mindestens ein Hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, welches mindestens ein Polysiloxanmakromonomer einpolymerisiert enthält, als Bindemittel und B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin als Vernetzungsmittel, und seine Verwendung zur Herstellung von Mehrschicht-Klarlacken und mehrschichtigen Decklackierungen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## BESCHICHTUNGSMITTEL MIT MACROMER-EINHEIT FÜR DIE HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Beschichtungsmittel, welches ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat als Bindemittel und ein  
5 Tris(alkoxycarbonylamino)triazin als Vernetzungsmittel enthält. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsmittels zur Herstellung neuer kratzfester Klarlacke, insbesondere für Kraftfahrzeuge. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Decklackierungen.

10

Beschichtungsmittel, welche ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat als Bindemittel und ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen als Vernetzungsmittel enthalten, sind aus der europäischen Patentschrift EP-A- 0 604 992 bekannt. Diese bekannten Beschichtungsmittel enthalten zwingend einen sauren  
15 Vernetzungskatalysator, was bei ihrer Verwendung zur Herstellung von Klarlacken Probleme hervorrufen kann. So können die Vernetzungskatalysatoren in die darunter liegende pigmentierte Basislacksschicht diffundieren und die Zwischenschichthaftung und die optischen Eigenschaften und des Basislack-Klarlack-Systems beeinträchtigen. Außerdem weisen diese bekannten Klarlacke  
20 nicht die Kratzfestigkeit auf, welche in Zukunft vom Markt, insbesondere von den Automobilherstellern und den Autokäufern, gefordert wird.

Aus der Patentschrift WO 92/22615 sind Klarlacke bekannt, deren Bindemittel bis zu 5 Gew.-% Polysiloxanmakromonome einpolymerisiert enthalten. Höhere  
25 Anteile werden als nachteilig angesehen. Diese Klarlacke werden direkt auf Metallic-Basislack-Schichten aufgetragen und zusammen mit ihnen eingebrannt (naß-in-naß-Verfahren). Die Vernetzung dieser Klarlacke erfolgt über Epoxid- und Carboxylgruppen. Hierdurch resultieren freie Hydroxylgruppen, welche die Witterungsbeständigkeit beeinträchtigen können. Außerdem kann es wegen der  
30 Verwendung dieser Klarlacke als alleinige Klarlacke zu einer unerwünscht hohen Siliconbelastung in den Ringleitungen der Lackieranlagen kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Beschichtungsmittel für die Herstellung eines neuen Klarlacks zu finden, welcher die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern hochkratzfeste Decklackierungen liefert, die einen sogenannten "maintenance free"-Effekt aufweisen. Diese Vorteile sollen erhalten werden, ohne daß es dabei zu einer unerwünscht hohen Siliconbelastung in den Ringleitungen kommt. Außerdem soll das neue Beschichtungsmittel bzw. der neue Klarlack nicht mehr länger auf die Vernetzung über die Epoxid- und Carboxylgruppen angewiesen sein, sondern auf einem System basieren, welches bei der Vernetzung ein witterungsstabiles Polyurethannetzwerk liefert. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen neuen mehrschichtigen Klarlackaufbau vorzuschlagen, der die vorstehend genannten Vorteile bietet und dabei keine Probleme der Delamination aufweist.

15

Demgemäß wurde das neue Beschichtungsmittel gefunden, welches

A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, welches mindestens ein Polysiloxanmakromonomer einpolymerisiert enthält, als Bindemittel und

20

B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin als Vernetzungsmittel

enthält.

25

Im folgenden wird das neue Beschichtungsmittel bzw. der neue Klarlack als „erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel“ bzw. „erfindungsgemäßer Klarlack“ bezeichnet.

30 Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Klarlacken gefunden, bei dem

- (1) mindestens eine Klarlackschicht auf die Substratoberfläche aufgebracht und eingebrannt wird, wonach
- 5 (2) das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel aufgetragen und gleichfalls eingebrannt wird.

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Decklackierung auf einem Substrat gefunden, bei dem

10

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) die in dem Verfahrensschritt (1) aufgebrachte Basislackschicht getrocknet wird,
- 15 (3) auf die im Verfahrensschritt (2) getrockneten Basislackschicht ein nicht wäßriger transparenter Klarlack appliziert wird,
- (4) wonach die Basislackschicht und die Klarlackschicht zusammen
- 20 eingebrannt werden,

wobei auf die eingebrannte Klarlackschicht

- (5) eine weitere Klarlackschicht aus dem erfindungsgemäßen
- 25 Beschichtungsmittel appliziert und hiernach
- (6) eingebrannt wird.

Im folgenden werden die beiden neuen Verfahren zur Herstellung eines

30 Mehrschicht-Klarlacks und zur Herstellung einer mehrschichtigen Decklackierung zusammenfassend als „erfindungsgemäße Verfahren“ bezeichnet.

Nicht zuletzt wurden der neue Mehrschicht-Klarlack und die neue mehrschichtige Decklackierung gefunden, welche beide

- 5 (I) mindestens eine Klarlackschicht und
- (II) mindestens eine Klarlackschicht, erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel,
- 10 enthalten.

Im folgenden wird der neue Mehrschicht-Klarlack als „erfindungsgemäßer Mehrschicht-klarlack“, und die neue mehrschichtige Decklackierung als „erfindungsgemäße Decklackierung“ bezeichnet.

15

Im Hinblick auf den Stand der Technik stand es nicht zu erwarten, daß die Aufgabe, welche der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels gelöst werden kann.

- 20 Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist das Bindemittel (A). Erfindungsgemäß handelt es sich hierbei um ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, welches mindestens ein Polysiloxanmakromonomer einpolymerisiert enthält.

- 25 Für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind prinzipiell alle Polyacrylatharze (A) mit einer OH-Zahl von 80 bis 200 mgKOH/g und einer Säurezahl < 20 mgKOH/g geeignet. Bevorzugt weisen die Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.500 bis 30.000, vorzugsweise 2.000 bis 15.000 und insbesondere 2.500 bis 5.000 auf.

30

Besonders bevorzugt werden Polyacrylatharze (A) eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und ggf. in Gegenwart von Reglern von

5

a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

10

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

15

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

20

a4) gegebenenfalls einem oder mehreren vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen,

25

a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül (z.B. die unter den Namen Cardura® im Handel erhältlichen Glycidylester) oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der

30

Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure (z.B. die unter den Namen Cardura® im

Handel erhältlichen Glycidylester) mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

- 5 a6) mindestens einem nachstehend im Detail beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomer sowie
- a7) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch  
10 ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

15

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, im wesentlichen säuregruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden  
20 Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat oder cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dicyclopentadienyl(meth)acrylat und tert.-  
25 Butylcyclohexyl(meth)acrylat, genannt.

- Als Komponente (a1) können auch Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte  
30 hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate eingesetzt werden.



Als Komponente (a2) können mit (a1), (a3), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw. epsilon-caprolactonmodifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt.

15

Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Methylpropandiolmonoacrylat, Methylpropandiolmonomethacrylat, Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 C-Atomen pro Molekül, können auch eingesetzt werden.

25

Ferner können als Komponente (a2) auch olefinisch ungesättigte Polyole eingesetzt werden. Bevorzugte Polyacrylatharze (A) werden erhalten, wenn als Komponente (a2) zumindest teilweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt wird. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a7). Daneben ist es

30

aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes(A) eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere  
5 Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2), eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine  
10 Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5), (a6) und (a7) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül  
15 eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Weiterhin können beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) eingesetzt werden. Als Komponente (a3) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester,  
20 Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

Als fakultative Komponente (a4) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole und Vinyltoluol, eingesetzt.

25

Als fakultative Komponente (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer  
30 Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5)

das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

- 5 Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die Polyacrylatharze (A)  
10 mindestens ein Polysiloxanmakromonomer (a6) einpolymerisiert enthalten.

Geeignet sind Polysiloxanmakromonomere (a6), die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 Dalton  
15 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen.

Geeignet sind beispielsweise die in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die in der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die in der EP-B-0 358 153 auf  
20 den Seiten 3 bis 6 und die in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 beschriebenen Polysiloxanmakromonomere. Ferner sind auch andere Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung  
25 hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (a6) die in der  
30 DE-A 44 21 823 angeführten Polysiloxanmakromonomere eingesetzt.

Beispiele für als Komponente (a6) geeignete Polysiloxanmakromonomere sind auch die in der internationalen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, genannten  
5 Verbindungen.

Die Polysiloxanmakromonomere (a6) sind am Markt erhältlich und werden beispielsweise unter der Marke Marubeni<sup>R</sup> AK5 von der Firma Toagosei vertrieben.

10

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren (a6) beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylats (A) eingesetzten  
15 Monomeren.

Als fakultative Komponente (a7) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder  
20 Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden.

Als Komponente (a7) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch  
25 Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung  
30 solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an

einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt.

5

Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze (A) werden erhalten durch Polymerisation von

10

(a1) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 3 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente (a2),

(a3) 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, der Komponente (a3),

15

(a4) bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, der Komponente (a4),

(a5) bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente

20

(a6) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% der Komponente (a6) und

(a7) bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und ggf. eines Reglers. Als organische Lösemittel, Polymerisationsinitiatoren und Regler werden die für die Herstellung

30 von Polyacrylatharzen üblichen Lösemittel, Regler und Polymerisationsinitiatoren

eingesetzt. Dabei können die Lösemittel an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (B) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken.

Als Beispiele für geeignete Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol,  
5 n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether,  
Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethy-  
lenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether,  
Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether,  
Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester und  
10 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis Propylenglykol, z.B.  
Ethylethoxypropionat, Isopropoxypropanol, Methoxypropylacetat u.ä., genannt.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind oligomere Polyole, welche aus oli-  
gomerem Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen  
15 Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch  
Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele ge-  
eigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cy-  
cloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acy-  
clischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der  
20 Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt); Beispiele geeg-  
neter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hy-  
droxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> von  
400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 600 bis 1100  
auf;

25

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind verzweigte, cyclische  
und/oder acyclische C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen  
funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole, sowie Cyclohexandi-  
methanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol,  
30 Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktiverdünner sind Dendrimere oder hyperverzweigte Verbindungen, welche aus Tetrolen als die Zentralgruppen bildenden Verbindungen, Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden sowie Versatic<sup>R</sup>-Säureglycidylester hergestellt werden.

5

Beispiele für geeignete Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Azobis-isobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4 bis 10 Gew.-%, be-  
10 zogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Als Beispiele für geeignete Regler seien Mercaptane, wie z.B. Mercaptethanol, Thiolglykolsäureester und Chlorwasserstoffe u.ä. genannt. Die Regler werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5  
15 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

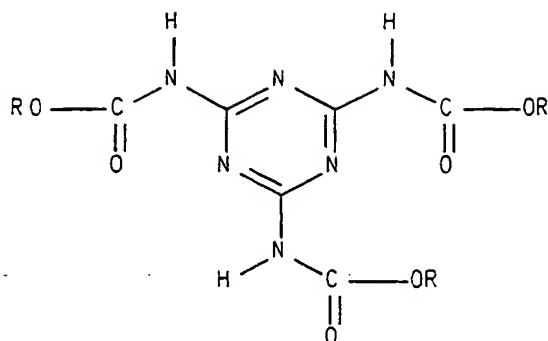
Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 160 Grad C, vorzugsweise 110 bis 160 °C, durchgeführt.

20 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel noch bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bindemittel (A) eines oder mehrerer, von den Komponenten (A) verschiedener, hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel, wie lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyurethane,  
25 acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, (Meth)Acrylatdiole oder Polyharnstoffe enthalten.

Erfindungsgemäß werden als Vernetzungsmittel (B)  
Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel I verwendet.

30

(I)



Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den  
5 Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577  
beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder  
Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-  
10 Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen  
Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und  
neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Die Tris(alkoxycarbonylamino)triazine können auch im Gemisch mit her-  
15 kömmlichen Vernetzungsmitteln verwendet werden.

Hierfür kommen vor allem Polyisocyanate oder blockierte Polyisocyanate in  
Betracht, welche von den Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen verschieden sind,  
und von der Fachwelt als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden.

20

Ebenso sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, verwendbar. Hierbei  
kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz  
oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden.  
Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht,  
25 deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder



Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP -B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können übliche und bekannte Zusatzstoffe in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten.

- 10 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Katalysatoren für die Vernetzung, Initiatoren, insbesondere Photoinitiatoren, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Lösemittel, Netz- und Dispergiermittel, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Verlaufmittel,
- 15 Filmbildehilfsmittel, Trockenstoffe, Hautverhinderungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammschutzmittel, Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren, oder Weichmacher, wie sie beispielsweise auf dem Kunststoff- oder Lacksektor üblich und bekannt sind.
- 20 Sofern das erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zu anderen Zwecken als zu Herstellung von Klarlacken verwendet werden soll, wie etwa zur Herstellung von Grundierungen, Füllern, Effektlackschichten oder Basislacken, kann es noch Pigmente, Effektpigmente oder Farbstoffe enthalten.
- 25 Die Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und kann daher vom Fachmann in einfacher Weise, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche, getroffen werden.
- 30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln weist keine verfahrenstechnische Besonderheiten auf, sondern kann in üblicher und bekannter

Weise durch Vermischen der Komponenten in geeigneten Anlagen, beispielsweise in Rührkesseln oder Dissolvern, erfolgen.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ist hervorragend für die Beschichtung  
5 von unterschiedlichen Substraten mit Klarlacken, insbesondere mit Mehrschicht-Klarlacken, geeignet.

Die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Klarlacke, insbesondere die Zweischicht-Klarlacke, enthalten mindestens eine erste Klarlackschicht, welche aus einem  
10 üblichen und bekannten Klarlack erhältlich ist. Hierbei kommen neben den konventionellen Ein- oder Zweikomponenten-Klarlacken, welche üblicherweise hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Aminoplastharze und/oder blockierte und unblockierte Polyisocyanate als Vernetzer enthalten, auch Pulverslurry-Klarlacke in Betracht, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-  
15 A-196 13 547 bekannt sind.

Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Klarlacke eine Klarlackschicht, welche aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellt wird. Erfindungsgemäß bildet diese Klarlackschicht die äußerste  
20 Schicht.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise werden die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Klarlacke hergestellt, indem in einem ersten Verfahrensschritt mindestens ein üblicher und bekannter Klarlack auf das Substrat appliziert und  
25 eingebrannt wird. In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel aufgetragen und gleichfalls eingebrannt.

Bei den Substraten kann es sich um Holz, Glas, Kunststoff oder Metall handeln. Die Substrate können hierbei bereits mit üblichen und bekannten  
30 Beschichtungsmitteln, wie Grundierungen, Füllern, Effektlackschichten oder Basislackschichten beschichtet sein. Demnach kann das erfindungsgemäße

Beschichtungsmittel mit Vorteil auf den technologischen Gebieten der Beschichtung von Möbeln, der industriellen Lackierung oder der Automobillackierung verwendet werden.

5 Auf dem Gebiet der Automobillackierung eignet sich das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel insbesondere für die Herstellung von mehrschichtigen Decklackierungen nach dem naß-in-naß-Verfahren, wie es beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,639,147, DE-A-3 3 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-0 260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-0  
10 320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-0 297 576, EP-A-0 069 936, EP-A-0 089 497, EP-A-0 195 931, EP-A-0228 003, EP-A-0 038 127 und DE-A-28 18 100 beschrieben wird. Hierbei wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel anstelle üblicher und bekannter Klarlacke verwendet.

15 Vor allem aber eignet sich das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel für die Herstellung von mehrschichtigen Decklackierungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei welchem die erfindungsgemäße Decklackierung resultiert.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können ebenfalls die vorstehend genannten  
20 Substrate aus Glas, Holz, Kunststoff oder Metall, insbesondere aber aus Metall, verwendet werden. Auf diese Substrate wird in an sich bekannter Weise in einem ersten Verfahrensschritt ein pigmentierter Basislack appliziert. Beispiele geeigneter Basislacke gehen aus den vorstehend genannten Patentschriften hervor.

25

Die hierbei resultierende Basislackschicht wird im zweiten Verfahrensschritt getrocknet, wonach man hierauf im dritten Verfahrensschritt einen üblichen und bekannten, nichtwäßrigen transparenten Klarlack aufträgt.

30 In einem vierten Verfahrensschritt werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht zusammen eingebrannt.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird im fünften Verfahrensschritt das erfindungsgemäßer Beschichtungsmittel aufgetragen und ebenfalls eingebrannt, wodurch die erfindungsgemäße Decklackierung resultiert.

5

Verfahrenstechnisch gesehen weist das erfindungsgemäße Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern es werden die auf diesem technischen Gebiet üblichen und bekannten Applikations-, Trocknungs- und Einbrennverfahren angewandt. Hierzu sei beispielhaft auf die vorstehend genannten Patentschriften  
10 verwiesen.

Die Stärke der aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellten Klarlackschicht richtet sich sowohl bei der erfindungsgemäßen Decklackierung als auch bei dem erfindungsgemäßen Mehrschicht-Klarlack ausschließlich  
15 danach, wieviel von dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel notwendig ist, um den jeweils gewünschten technischen und/oder optischen Effekt zu erzielen. Hieraus folgt, daß der Fachmann bestrebt ist, eine gerade ausreichende Stärke anzuwenden, um Material zu sparen. Somit kann der Fachmann im jeweiligen Einzelfall anhand einfacher Vorversuche diese Stärke zu ermitteln. Im  
20 allgemeinen liegt sie bei 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25  $\mu\text{m}$ .

Der erfindungsgemäße Mehrschicht-Klarlack und die erfindungsgemäße Decklackierung weisen besondere Vorteile auf. So sind sie mit einem minimalen  
25 Aufwand an Polysiloxanmakromonomeren ausgesprochen kratzfest und weisen einen ausgeprägten „maintenance free“-Effekt auf. Nicht zuletzt haften die aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellten Klarlackschichten hervorragend auf den darunter befindlichen Klarlackschichten. Somit kommen der erfindungsgemäße Mehrschicht-Klarlack und erfindungsgemäße Decklackierung  
30 für alle Anwendungen in Betracht, wie sie üblicherweise für Klarlacke vorgesehen sind. Vor allem aber kommen sie für die Automobilserienlackierung oder –

erstlackierung in Betracht, bei welcher besonders hohe Ansprüche seitens der Automobilhersteller und der Käufer gestellt werden.

## Beispiele

5

### Herstellbeispiel

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Polyacrylats (A)

- 10 In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für den Monomerezulauf und den Initiatorzulauf, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 879 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C und 72,4 eines Polysiloxanmakromonomeren mit einem Molekulargewicht
- 15 von 5000 Dalton (Marubeni<sup>R</sup> AK5 von der Firma Toagosei) vorgelegt. Die Mischung wurde auf 140 °C aufgeheizt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 290 g Cyclohexylmethacrylat, 709 g n-Butylmethacrylat, 433 g 4-Hydroxybutylacrylat und 15 g Acrylsäure innerhalb von vier Stunden sowie eine Initiatorlösung von 87 g tert.-Butylperethylhexanoat in 87 g der
- 20 vorstehend beschriebenen Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe während 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden bei 140 °C gerührt und danach abgekühlt. Die resultierende Lösung des
- 25 Polyacrylats (A) wies einen Feststoffgehalt von 62% (bestimmt in einem Umluftofen; eine Stunde bei 130 °C) und eine Säurezahl von 9,0 mg KOH/g, bezogen auf dem Feststoff auf.

### Beispiel

30

**Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Decklackierung sowie die Prüfung ihrer mechanisch-technologischen Eigenschaften**

**5 1. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Decklackierung**

Die Lösung des Polyacrylat (A) gemäß Herstellbeispiel 1 wurde bezüglich der  
hierin enthaltenen Hydroxylgruppen in stöchiometrischem Verhältnis mit einer 50  
10 gew.-% igen Lösung eines Tris(alkoxycarbonylamino)triazins (Methyl-Butyl-  
Mischester) gemischt. Zur Verbesserung des Verlaufs wurde 1 Gew.% einer 2  
gew.-%-igen Lösung eines handelsüblichen Silicon-Verlaufsadditivs zugegeben.  
Das resultierende erfindungsgemäße Beschichtungsmittel wurde mit einer  
Lösemittelmischung aus 40% Butyldiglykol und 60 % Xylol auf eine  
15 Spritzviskosität von 28 s (DIN 4 bei 23 °C) eingestellt. Die Applikation erfolgte  
als zweite Schicht über dem eingebrannten handelsüblichen Einkomponenten-  
Klarlack (hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat als Bindemittel und  
Aminoplastharze und blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel) einer auf  
einem Substrat nach dem naß-in-naß-Verfahren unter Verwendung eines  
20 handelsüblichen schwarzen Basislacks hergestellten Mehrschichtlackierung.

Als Substrate wurden Metalltafeln verwendet, welche mit einem üblichen und  
bekannten Elektrotauchlack und einem üblichen und bekannten Führer  
beschichtet waren.

25

Das applizierte erfindungsgemäße Beschichtungsmittel wurde während 20 min bei  
140 °C eingebrannt.

Es resultierten erfindungsgemäße Prüftafeln, welche eine Elektrotauchlackierung  
30 mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm, dann einen Füller mit einer Schichtdicke  
von 35 - 40 µm, dann einen schwarzen Basislack mit einer Schichtdicke von 12 -

15  $\mu\text{m}$ , dann einen Klarlack mit einer Schichtdicke von 40 - 45  $\mu\text{m}$  und abschließend den aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellten Klarlack mit einer Schichtdicke von 10 - 14  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Die Tafeln wurden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert,  
5 bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

## 2. Die Prüfung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Prüftafeln

### 10 2.1 Die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest

Die Kratzfestigkeit des erfindungsgemäßen Zweischicht-Klarlacks auf den erfindungsgemäßen Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993),  
15 Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer  
20 Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

25 Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31  $\mu\text{m}$  Maschenweite, Tg 50 °C) gespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung  
30 der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi

aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz (20°) nach  
 5 DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

Vor der Beschädigung wiesen die Prüftafeln ein Glanz von 87 auf, der durch die Beschädigung lediglich um dGlanz 10 abnahm. Dies untermauert die  
 10 hervorragende Kratzfestigkeit des erfindungsgemäßen Zweischicht-Klarlacks.

## 2.2 Die Chemikalienbeständigkeit nach dem BART-Test

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der  
 15 Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurde die Beschichtung auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%ig, 10%ig, 36%ig; schweflige Säure 6%ig; Salzsäure 10%ig; Natronlauge 5%ig; VE (= vollentsalztes) Wasser – je 1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette  
 20 aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

25	Benotung	Aussehen
	0	kein Defekt
	1	leichte Markierung
	2	Markierung / Vermattung / keine Erweichung
	3	Markierung / Vermattung / Farbtonveränderung /
30	Erweichung	



- 4 Risse / beginnende Durchätzung  
5 Klarlack entfernt

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis in geeigneter Form (z.B. Notensummen für eine Temperatur) festgehalten. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2:

## 10 Die Ergebnisse des BART-Tests

Temperatur (°C)	40	50	60	70
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%ig	0	0	0,5	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%ig	0	0	0,5	3,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 36%ig	0,5	0,5	1,0	3,5
HCl 10%ig	0	0,5	0,5	1
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 5%ig	0	0	0	2
NaOH 5%ig	0	0	0	1
VE-Wasser 1	0	0	0	1
VE-Wasser 2	0	0	0	1
VE-Wasser 3	0	0	0	1
VE-Wasser 4	0	0	0	1
<b>Summe Säure</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>	<b>14,5</b>
<b>Summe Wasser</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>4</b>

Die Ergebnisse der Tabelle 2 belegen die hervorragende Chemikalienbeständigkeit des erfindungsgemäßen Zweischicht-Klarlacks.

### 2.3 Rand- oder Kontaktwinkel sowie der Oberflächen-Slip

5

Der Rand- oder Kontaktwinkel wurde in üblicher und bekannter Weise an der Schattenprojektion der Tropfenkontur von Wassertropfen visuell ermittelt. Der Kontaktwinkel lag bei  $99^\circ$ . Dies belegte, daß der erfindungsgemäße Zweischicht-Klarlack einen vorzüglichen "maintanance free"-Effekt aufwies.

10

Der Oberflächen-Slip wurde mit Hilfe des Slipmeßgeräts MOD 9505AE - SERIAL 7035-0689-2 der Firma ALTEK, P.O. Box 1128, Torrington, Connecticut 06790, USA, gemessen. Hierbei wurde mit einer konstanten Kraft ein mit drei Halbkugeln versehenes Gewicht über die Oberfläche der Prüftafeln  
15 gezogen. Der hierbei auftretende Reibungswiderstand wurde mit Hilfe eines x/y-Plotters als dimensionslose Größe graphisch dargestellt. Die Höhe des hierbei resultierenden Peaks ist ein relatives Maß für die Gleitfähigkeit der betreffenden Oberfläche: je geringer die Höhe, desto gleitfähiger die Oberfläche.

20 Bei diesem Test wies der erfindungsgemäße Zweischicht-Klarlack eine relative Peakhöhe von 0,01 auf. Zum Vergleich wies der für die Herstellung des erfindungsgemäßen Zweischicht-Klarlacks verwendete handelsübliche Klarlack eine relative Peakhöhe von 0,0475 auf.

25

**Patentansprüche**

1. Beschichtungsmittel, enthaltend
  - 5 A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, welches mindestens ein Polysiloxanmakromonomer einpolymerisiert enthält, als Bindemittel und
  - B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin als  
10 Vernetzungsmittel.
2. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat (A) 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat,  
3-Hydroxypropyl-acrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat,  
15 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat,  
4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat,  
Methylpropandiolmonoacrylat, Methylpropandiolmonomethacrylat,  
Hydroxystearyl-acrylat und Hydroxystearylmethacrylat einpolymerisiert  
enthält.  
20
3. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat (A) das Polysiloxanmakromonomer in einer Menge von, bezogen auf das Polyacrylat (A), 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 10 und insbesondere 3  
25 bis 7 Gew.-% einpolymerisiert enthält.
4. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, vorzugsweise 2.000 bis 20.000,  
30 besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000

und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweist.

5. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis  
5 4 für die Herstellung von Klarlacken, insbesondere Mehrschicht-Klarlacken, und von mehrschichtigen Decklackierungen.
6. Verfahren zur Herstellung von Mehrschicht-Klarlacken, auf einem  
Substrat, bei dem
- 10 (1) mindestens eine Klarlackschicht auf die Substratoberfläche aufgebracht und eingebrannt wird, wonach
- (2) das Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4  
15 aufgetragen und gleichfalls eingebrannt wird.
7. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Decklackierungen auf einem Substrat, bei dem
- 20 (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberflächen aufgebracht wird,
- (2) die in dem Verfahrensschritt (1) aufgebrachte Basislackschicht getrocknet wird,
- 25 (3) auf die im Verfahrensschritt (2) getrockneten Basislackschicht ein nicht wäßriger transparenter Klarlack appliziert wird,
- (4) wonach die Basislackschicht und die Klarlackschicht zusammen  
30 eingebrannt werden,

dadurch gekennzeichnet, daß auf die eingebrannte Klarlackschicht

(5) eine weitere Klarlackschicht aus dem Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 appliziert und hiernach

5

(6) eingebrannt wird.

8. Mehrschicht-Klarlack, enthaltend

10

(I) mindestens eine Klarlackschicht und

(II) mindestens eine Klarlackschicht, erhältlich aus dem Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

15 9.

Mehrschichtige Decklackierung, enthaltend

(I) mindestens eine Basislackschicht,

(II) mindestens eine Klarlackschicht und

20

(II) mindestens eine Klarlackschicht, erhältlich aus dem Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial Application No

PCT/EP 99/07504

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D143/04 B05D7/26 C09D151/08 //(C09D143/04,161:32)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 34905 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 November 1996 (1996-11-07) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07504

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9634905 A	07-11-1996	AU 5633296 A	21-11-1996
		CA 2207928 A	07-11-1996
		EP 0823922 A	18-02-1998
		JP 11500174 T	06-01-1999
		US 5891981 A	06-04-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ionaler Abdruckzeichen

PCT/EP 99/07504

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D143/04 B05D7/26 C09D151/08 //(C09D143/04,161:32)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 34905 A (PPG INDUSTRIES INC) 7. November 1996 (1996-11-07) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Februar 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9634905 A	07-11-1996	AU 5633296 A	21-11-1996
		CA 2207928 A	07-11-1996
		EP 0823922 A	18-02-1998
		JP 11500174 T	06-01-1999
		US 5891981 A	06-04-1999